

⑫公開特許公報(A)

平2-290950

⑬Int.Cl.⁵C 22 C 38/00
38/52

識別記号

3 0 2 Z

府内整理番号

7047-4K

⑭公開 平成2年(1990)11月30日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮発明の名称 高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼

⑯特 願 平2-21778

⑰出 願 平2(1990)1月31日

優先権主張 ⑱平1(1989)2月23日 ⑲日本(JP) ⑳特願 平1-44348

㉑発 明 者 渡 辺 力 蔵 島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属工業株式会社
安来工場内

㉒発 明 者 藤 田 利 夫 東京都文京区向丘1丁目14番4号

㉓出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

明 細 書

発明の名称

高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼

特許請求の範囲

1 重量%で、C 0.05~0.20%、Mn 0.05~1.5%、Ni 0.05~1.0%、Cr 9.0~13.0%、Mo 0.05~0.50% (0.50%を含まず)、W 2.0~3.5%、V 0.05~0.30%、Nb 0.01~0.20%、Co 2.1~10.0%、N 0.01~0.1% を含み、残部が実質的にFeおよび不可避の不純物よりなり、特にSiを不純物として0.15%以下に制限したことを特徴とする高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼。

2 重量%で、C 0.05~0.20%、Mn 0.05~1.5%、Ni 0.05~1.0%、Cr 9.0~13.0%、Mo 0.05~0.50% (0.50%を含まず)、W 2.0~3.5%、V 0.05~0.30%、Nb 0.01~0.20%、Co 2.1~10.0%、N 0.01~0.1%、B 0.001~0.030%を含み、残部が実質的にFeおよび不可避の不純物よりなり、特にSiを不純物として0.15%以下に制限したことを特徴とする高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼。

3 重量%で、C 0.09~0.13%、Mn 0.3~0.7%、Ni 0.3~0.7%、Cr 9.0~13.0%、Mo 0.1~0.2%、W 2.4~3.0%、V 0.15~0.25%、Nb 0.05~0.13%、Co 2.1~4.0%、N 0.02~0.04%を含み、残部が実質的にFeおよび不可避の不純物よりなり、特にSiを不純物として0.15%以下に制限したことを特徴とする高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼。

4 重量%で、C 0.09~0.13%、Mn 0.3~0.7%、Ni 0.3~0.7%、Cr 9.0~13.0%、Mo 0.1~0.2%、W 2.4~3.0%、V 0.15~0.25%、Nb 0.05~0.13%、Co 2.1~4.0%、N 0.02~0.04%、B 0.001~0.030%を含み、残部が実質的にFeおよび不可避の不純物よりなり、特にSiを不純物として0.15%以下に制限したことを特徴とする高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼。

5 重量%で、C 0.10~0.12%、Mn 0.35~0.65%、Ni 0.4~0.6%、Cr 10.8~11.2%、Mo 0.1~0.2%、W 2.5~2.7%、V 0.15~0.25%、Nb 0.05~0.11%、Co 2.7~3.1%、N 0.02~0.03%、B 0.01~0.02%を含み、残部が実質的にFeおよび不可避の不純物

よりなり、特にSiを不純物として0.10%以下に制限したことを特徴とする高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼。

発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は火力発電用スチームタービン部品、ガスタービン部品などに利用可能で、特にタービンブレード、タービンディスク、ボルト等に最適な高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼に関するものである。

[従来の技術]

近年、火力発電は効率向上の点から高温高圧化が目指されており、スチームタービンの蒸気温度は現在最高の566℃から、600℃さらに究極的には650℃が目標となっている。蒸気温度を高めるためには、従来使われているフェライト系耐熱鋼より高温強度の優れた耐熱材料が必要である。オーステナイト系耐熱合金の中には高温強度の優れたものがあるが、熱膨張係数が大きいために熱疲労強度が劣ること、高価であることなどの点から実

ある。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、従来の合金の見直しを行ない、さらに高強度化をはかるために各元素の最適添加量を研究した。その結果、Coを従来の同系統の合金に比べて比較的多く、積極的に添加すること、MoとWを同時に添加するが、Moに比べてWを重視し、従来よりも多量のWを添加すること、およびその結果としてWとCoの相乗効果により高温強度を一段と高められることを新規に見出し本発明に至ったものである。

すなわち本発明のうち、第1の発明は、重量%で、C 0.05~0.20%、Mn 0.05~1.5%、Ni 0.05~1.0%、Cr 9.0~13.0%、Mo 0.05~0.50%(0.50%を含まず)、W 2.0~3.5%、V 0.05~0.30%、Nb 0.01~0.20%、Co 2.1~10.0%、N 0.01~0.1%を含み、残部が実質的にFeおよび不可避の不純物よりなり、特にSiを不純物として0.15%以下に制限したことを特徴とする高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼であり、第2の発明は、第1の発明の

用化には問題がある。

このため、近年高温強度を改良した新しいフェライト系耐熱鋼が多数提案されている。その例としては本発明者のうちの一人が発明に関与した特開昭62-103345号、特開昭62-60845号、特開昭60-165360号、特開昭60-165359号、特開昭60-165358号、特開昭63-89644号、特開昭62-297436号、特開昭62-297435号、特開昭61-231139号、特開昭61-69948号などがある。このうち、特に特開昭62-103345号の鋼が最も強度が高いと見なされる。

また、本発明が改良の対象とした他の耐熱鋼には、特開昭57-207161号や特公昭57-25629号がある。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、650℃という究極の蒸気温度を達成するためには、これらの提案された合金では未だ不十分であり、さらに高温強度の高いフェライト系耐熱鋼が利用できることが望まれていた。

本発明の目的は、従来のものよりさらに高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼を提供することに

Feの一部をB 0.001~0.030%で置換する高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼である。また第3の発明は、重量%で、C 0.09~0.13%、Mn 0.3~0.7%、Ni 0.3~0.7%、Cr 9.0~13.0%、Mo 0.1~0.2%、W 2.4~3.0%、V 0.15~0.25%、Nb 0.05~0.13%、Co 2.1~4.0%、N 0.02~0.04%を含み、残部が実質的にFeおよび不可避の不純物よりなり、特にSiを不純物として0.15%以下に制限したことを特徴とする高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼であり、第4の発明は、第3の発明のFeの一部をB 0.001~0.030%で置換する高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼である。また第5の発明は、重量%で、C 0.10~0.12%、Mn 0.35~0.65%、Ni 0.4~0.6%、Cr 10.8~11.2%、Mo 0.1~0.2%、W 2.5~2.7%、V 0.15~0.25%、Nb 0.05~0.11%、Co 2.7~3.1%、N 0.02~0.03%、B 0.01~0.02%を含み、残部が実質的にFeおよび不可避の不純物よりなり、特にSiを不純物として0.10%以下に制限したことを特徴とする高温強度の優れたフェライト系耐熱鋼である。

従来の合金と比較して本発明の合金の特徴をさらに詳しく説明する。

まず、従来の技術であげた、本発明者のうちの一人が発明に関与した合金である特開昭62-103345号ないし特開昭61-69948号に開示される10種類の合金はいずれもCoを含まないか、Coを含んでも1%以下である。従来Coはシャルピー衝撃値を低下させるため、特に延性が低下しがちなW含有鋼においては、Coの多量添加は不適当と考えられていたからである。ところが、本発明者等の研究によれば実施例で述べるように、Coを2.1%以上添加してもこのような悪い傾向は認められず、むしろCoを2.1%以上、望ましくは2.7%以上を添加すると高温強度の向上には著しい効果があることがわかった。そこで、本発明においてはCoを2.1%以上含有させることによって、高温強度の一級の向上を達成することができるのである。

特開昭57-207161号の合金は、Mo, W, Coの含有量がそれぞれMo 0.5~2.0%, W 1.0~2.5%, Co 0.3~2.0%であり、MoとWを同等の重要性とみて

利用し、Coを低く抑えている。これに対し、本発明合金は、この合金の範囲外の低いMoとし、むしろWを重視し、いずれも高い含有量のWとCoの相乗効果によって高温強度を一段と高めたものである。

また、特公昭57-25629号に開示される材料は、内燃機関の燃焼室材料を対象にし、特に耐熱疲労性を重視した鋳造材である。そのためSiは、脱酸元素として有用であるほか、鋳込時の湯流性、高温酸化性の改善効果を目的として0.2~3.0%の範囲で積極的に添加するものであり、本発明合金とは、その組成および用途を異にする。すなわち、本発明合金では、Siは延性を低下させる有害元素であり、0.15%以下に制限する必要がある点で大きく異なる。

また、特公昭57-25629号の第3発明では、Mo, W, Nb, V, Tiの効果を同等としているので、各元素は1種だけでもよいのに対し、本発明は、Mo, W, Nb, Vは後述するようにそれぞれ別々の役割を担っているので、すべて同時に含有するこ

とが必要であり、この点で全く技術思想が異なっている。このような合金組成の相異から特性においては、特公昭57-25629号は、700°C-100時間のクリープ破断強度が最大12.5kgf/mm²であるのに對し、本発明合金のそれは後掲の第1表からわかるように、すべて15kgf/mm²以上となり、格段の強度の向上がはかれることが可能となったものである。

[作用]

以下、各元素の量の限定理由について述べる。

本発明において、Cは焼入性を確保し、また焼もどし過程でM₂₃C₆型炭化物を析出させて高温強度を高めるために不可欠の元素であり、最低0.05%を必要とするが、0.20%を越えるとM₂₃C₆型炭化物を過度に析出させ、マトリックスの強度を低めてかえって長時間側の高温強度を損なうので、0.05~0.20%に限定する。望ましくは、0.09~0.13%である。さらに望ましくは、0.10~0.12%である。

Mnは、δフェライトの生成を抑制し、M₂₃C₆

型炭化物の析出を促進する元素として最低0.05%は必要であるが、1.5%を越えると耐酸化性を劣化させるので、0.05~1.5%に限定する。望ましくは、0.3~0.7%である。さらに望ましくは、0.35~0.65%である。

Niはδフェライトの生成を抑制し、韧性を付与する元素であり、最低0.05%必要であるが、1.0%を越えるとクリープ破断強度を低下させるので、0.05~1.0%に限定する。望ましくは、0.3~0.7%である。さらに望ましくは、0.4~0.6%である。

Crは耐酸化性を付与し、M₂₃C₆型炭化物を析出させて高温強度を高めるために不可欠の元素であり、最低9%必要であるが、13%を越えるとδフェライトを生成し、高温強度および韧性を低下させるので9.0~13.0%に限定する。望ましくは、10.8~11.2%である。

MoはM₂₃C₆型炭化物の微細析出を促進し、凝集を妨げる作用があり、このため高温強度を長時間保持するのに有効で、最低0.05%必要であるが、0.50%になるとδフェライトを生成し易くす

るので0.05~0.50%(0.50%を含まず)に限定する。望ましくは、0.1~0.2%である。

WはMo以上にM₂C型炭化物の凝集粗大化を抑制する作用が強く、またマトリックスを固溶強化するので高温强度の向上に有効であり、最低2.0%必要であるが、3.5%を越えるとδフェライトやラーベス相を生成しやすくなり、逆に高温强度を低下させるので2.0~3.5%に限定する。望ましくは、2.4~3.0%である。さらに望ましくは、2.5~2.7%である。

Vは、Vの炭化物を析出して高温强度を高めるのに有効であり、最低0.05%を必要とするが、0.3%を越えると炭素を過度に固定し、M₂C型炭化物の析出量を減じて逆に高温强度を低下させて0.05~0.3%に限定する。望ましくは、0.15~0.25%である。

Nbは、NbCを生成して結晶粒の微細化に役立ち、また一部は焼入れの際固溶して焼もどし過程でNbCを析出し、高温强度を高める作用があり、最低0.01%必要であるが、0.20%を越えるとVと

限定する。望ましくは、0.02~0.04%である。さらに望ましくは、0.02~0.03%である。

Siはラーベス相の生成を促し、また粒界偏析等により延性を低下させてるので、有害元素として0.15%以下に制限する。望ましくは、0.10%以下である。

Bは粒界強化作用とM₂C中に固溶し、M₂C型炭化物の凝集粗大化を妨げる作用により高温强度を高める効果があり、最低0.001%添加すると有効であるが、0.030%を越えると溶接性や鍛造性を害するので、0.001~0.030%に限定する。望ましくは、0.01~0.02%である。

【実施例】

実施例1

第1表に示す組成の合金を真空誘導溶解によって、10kgのインゴットに鋳造し、30mm角の棒に鍛造後、1100°C × 1時間の焼入れ、750°C × 1時間の焼もどしを行なって、700°C - 15kgf/mm²でクリープ破断試験を実施した。結果を第1表に合わせて示す。

同様炭素を過度に固定してM₂C型炭化物の析出量を減少し、高温强度の低下を招くので0.01~0.20%に限定する。望ましくは、0.05~0.13%である。さらに望ましくは、0.05~0.11%である。

Coは本発明を従来の発明から区別して特徴づける重要な元素である。本発明においてはCoの添加により高温强度が著しく改善される。これはおそらく、Wとの相互作用によるものと考えられ、Wを2%以上含む本発明合金において特徴的な現象である。このようなCoの効果を明確に実現するために、本発明合金におけるCoの下限は2.1%とするが、一方Coを過度に添加すると延性が低下し、またコストが上昇するので、上限は10%に限定する。望ましくは、2.1~4.0%である。さらに望ましくは、2.7~3.1%である。

NはVの窒化物を析出したり、また固溶した状態でMoやWと共にIS効果(侵入型固溶元素と置換型固溶元素の相互作用)により高温强度を高める作用があり、最低0.01%は必要であるが、0.1%を越えると延性を低下させてるので、0.01~0.1%に

第1表からNo.1~No.12の本発明合金は、No.13~No.20の比較合金、No.21,22(両者とも特開昭62-103345号に相当する合金)の従来合金に比べて格段にクリープ破断寿命が長いことがわかる。

なお比較合金のうち、No.13,14,18,19は本発明合金からCoを除去した合金であり、またNo.20は本発明合金に比べてCo含有量が低い合金である。さらにNo.15はNiが高く、Coを含まない合金、No.16はNが低く、BとCoを含まない合金、No.17はNが低く、Coを含まない合金である。このうちNo.13は従来合金より高いクリープ破断強度を示すので、以下の比較はNo.13を基準に行なった。

第1表

No.	化 学 組 成 (wt%)													クリープ破断時間 700°C-15kgf/mm ²	650°C-10 ⁴ 時間 クリープ破断強度 kgf/mm ²	備 考
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Co	N	B	Fe			
1	0.11	0.01	0.50	0.54	10.72	0.15	2.61	0.20	0.09	2.15	0.025	0.014	Bal	276時間	-	本発明合金
2	0.11	0.01	0.50	0.50	10.98	0.15	2.59	0.21	0.09	2.87	0.025	0.014	"	314 "	20kgf/mm ²	
3	0.11	0.01	0.51	0.53	11.00	0.16	2.55	0.22	0.08	5.79	0.027	0.015	"	503 "	-	
4	0.11	0.01	0.48	0.49	11.03	0.18	2.60	0.19	0.08	9.43	0.030	0.016	"	487 "	-	
5	0.06	0.01	0.49	0.50	11.15	0.17	2.70	0.20	0.09	5.14	0.089	0.015	"	260 "	-	
6	0.18	0.01	0.45	0.51	10.85	0.19	2.72	0.19	0.18	3.01	0.012	0.013	"	322 "	-	
7	0.12	0.01	1.30	0.11	11.24	0.20	2.65	0.18	0.11	2.88	0.051	0.003	"	391 "	-	
8	0.13	0.01	0.15	0.89	11.35	0.09	2.91	0.27	0.10	4.50	0.045	0.027	"	455 "	-	
9	0.06	0.01	0.24	0.28	9.33	0.44	2.05	0.09	0.02	4.87	0.090	0.010	"	205 "	-	
10	0.09	0.01	0.64	0.09	10.54	0.32	3.33	0.14	0.15	2.77	0.028	0.020	"	224 "	-	
11	0.15	0.01	0.09	0.33	12.63	0.27	2.46	0.16	0.08	3.01	0.035	0.022	"	286 "	-	
12	0.12	0.01	0.37	0.71	10.22	0.14	2.41	0.23	0.06	3.45	0.034	0.018	"	253 "	-	
13	0.11	0.01	0.52	0.90	10.87	0.15	2.60	0.21	0.11	-	0.026	0.014	"	109時間	17kgf/mm ²	比較合金
14	0.11	0.01	0.51	0.50	10.78	0.15	2.58	0.21	0.14	-	0.026	0.013	"	77 "	-	
15	0.10	0.01	0.52	1.46	11.01	0.15	2.60	0.20	0.10	-	0.023	0.014	"	88 "	-	
16	0.14	0.01	0.56	0.57	11.00	0.14	2.35	0.21	0.08	-	0.002	-	"	1 "	-	
17	0.15	0.01	0.56	0.56	10.79	0.14	2.36	0.18	0.08	-	0.004	0.013	"	3 "	-	
18	0.11	0.01	0.54	0.60	10.62	0.13	2.35	0.19	0.08	-	0.024	0.013	"	35 "	-	
19	0.10	0.01	0.57	0.57	11.02	0.13	2.35	0.20	0.08	-	0.050	0.014	"	94 "	-	
20	0.11	0.01	0.51	0.96	11.09	0.15	2.57	0.21	0.09	1.59	0.039	0.014	"	108 "	-	
21	0.10	0.01	0.58	0.57	11.07	0.12	2.35	0.20	0.09	-	0.052	-	"	44時間	-	
22	0.12	0.01	0.55	0.55	10.92	0.14	2.37	0.19	0.08	-	0.021	-	"	39 "	-	従来合金

実施例 2

実施例 1 で述べた合金のうち、本発明合金である No. 2 と比較合金のうちの最強の合金である No.

13 を選び、600, 650, 700°Cにおいて、種々の応力下でクリープ破断試験を行ない、得られたデータから 650°C、10⁴時間クリープ破断強度を推定した。結果を第1表に合わせて示すが、本発明合金 No. 2 は比較合金 No. 13 に比べて約 2 割程度 10⁴時間クリープ破断強度が高く、従来合金と比べて大幅にクリープ破断強度が向上していることがわかる。実際、特開昭62-103345号によれば、当該特許合金の 650°C-10⁴時間のクリープ破断強度は、最高でも 14.0 kgf/mm² であり、本発明合金の 20 kgf/mm² という強度はこれより約 1.5 倍高い。

第2表

No.	試験温度 (°C)	耐力 0.2% (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)	シャルビー衝撃値 (kgf·mm/cm)	かたさ (HRC)
2	R T	79.4	93.1	17.5	68.9	4.5	29.6
	500	58.2	65.5	16.5	73.3	-	-
	600	44.3	51.2	21.3	80.6	-	-
	650	33.4	41.9	26.7	84.1	-	-
13	700	26.0	32.5	25.6	86.0	-	-
	R T	81.6	95.0	18.2	68.8	5.5	28.8
	500	59.8	67.7	15.2	73.4	-	-
	600	45.9	53.6	19.8	82.0	-	-
13	650	35.7	44.2	22.9	82.6	-	-
	700	27.2	35.0	25.1	86.1	-	-

実施例 3

実施例 2 で述べた 2 合金 No.2 と No.13 につき、室温から 700°C の温度範囲で引張試験を行ない、室温(20°C)におけるかたさ測定と 2mm V ノッチシャルピー試験を行なった。結果を第 2 表に示すが、本発明合金 No.2 は Co を含まない比較合金 No.13 に比べて延性、韌性はほとんど劣化していないことがわかる。

実施例 4

第 3 表に示す組成の本発明の 3 合金を真空誘導溶解によって溶解後、真空下で 10kg のインゴットに鋳造し、これから 30mm 角の棒に鍛造した。得られた棒は 1100°C × 1 時間の焼入、750°C × 2 時間の焼もどしを施した後、700°C でクリープ破断試験を行なって、700°C - 1000 時間のクリープ破断強度を求めた。これらの結果を第 3 表にあわせて示す。

第 3 表

No.	化学組成 (wt%)								700°C-1000時間 クリープ破断強度 (kgf/mm ²)				
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb					
2	0.11	0.01	0.50	0.50	10.98	0.15	2.59	0.21	0.09	2.87	0.025	0.014	12.0
3 1	0.12	0.02	0.52	0.49	11.05	0.15	2.64	0.20	0.07	2.94	0.047	0.014	10.3
3 2	0.11	0.01	0.54	0.48	10.98	0.15	2.62	0.20	0.08	2.93	0.025	0.013	11.7

第 3 表から、本発明合金はいずれも 700°C - 1000 時間のクリープ破断強度が 10 kgf/mm² 以上であることがわかる。N の含有量が多い No.31 は、N の含有量が 0.025% の No.2 および No.32 合金に比べ、相対的に 700°C - 1000 時間のクリープ破断強度が低い。

〔発明の効果〕

本発明による合金をタービンブレード、ターピンディスクやボルトなどに適用すれば、スチームタービンの蒸気温度を 650°C 程度まで高めることも可能になり、火力発電の効率向上に著効がある。

出願人 日立金属株式会社

